

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

United States Patent and Trademark
Office
(Box PCT)
Crystal Plaza 2
Washington, DC 20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year)
04 December 1996 (04.12.96)

International application No.
PCT/JP96/01304

Applicant's or agent's file reference
JNTP27/28PCT

International filing date (day/month/year)
17 May 1996 (17.05.96)

Priority date (day/month/year)
17 May 1995 (17.05.95)

Applicant
HARA, Morio et al

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
07 November 1996 (07.11.96)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

K. Takeda

Telephone No.: (41-22) 730.91.11

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING DOCUMENT TRANSMITTED

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

United States Patent and Trademark
Office
(Box PCT)
Crystal Plaza 2
Washington, DC 20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year)

19 February 1998 (19.02.98)

International application No.

PCT/JP96/01304

International filing date (day/month/year)

17 May 1996 (17.05.96)

Applicant

TETRA LAVAL HOLDINGS & FINANCE S.A. et al

The International Bureau transmits herewith the following documents and number thereof:

_____ copy of the English translation of the international preliminary examination report (Article 36(3)(a))

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Sean Taylor

Telephone No.: (41-22) 338.83.38



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C08L 101/00, C08K 3/34, 5/09, 5/13, A23L 3/00, B32B 27/28, 27/30	A1	(11) 国際公開番号 WO96/36667 (43) 国際公開日 1996年11月21日(21.11.96)
(21) 国際出願番号 PCT/JP96/01304 (22) 国際出願日 1996年5月17日(17.05.96) (30) 優先権データ 特願平7/118426 1995年5月17日(17.05.95) JP 特願平7/118430 1995年5月17日(17.05.95) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) テトラ ラバル ホールディングス アンド ファイナンス エス アー(TETRA LAVAL HOLDINGS & FINANCE S.A.)(SZ/SZ) セ アシュール 1009 ブリー ペオ ボックス 430 アヴェニュー ジェネラルーギザン 70 Pully, (SZ) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 原 盛男(HARA, Morio)(JP/JP) 〒259-01 神奈川県中郡二宮町二宮505-1 コスモハイツE号 Kanagawa, (JP) 小林紀夫(KOBAYASHI, Norio)(JP/JP) 〒144 東京都大田区西糞谷3-9-3 アイネベルグ405 Tokyo, (JP) 田中 順(TANAKA, Jun)(JP/JP) 〒221 神奈川県横浜市神奈川区立町23-5 ビィラ立町104 Kanagawa, (JP)		池之谷正克(AKENOYA, Tadakatsu)(JP/JP) 〒144 東京都大田区南六郷1-25-19 シャルム南六郷303 Tokyo, (JP) 荻田弘明(OGITA, Hiroaki)(JP/JP) 〒140 東京都品川区東品川3-23-18 アツミハイツ204 Tokyo, (JP) (74) 代理人 弁理士 三好秀和(MIYOSHI, Hidekazu) 〒105 東京都港区虎ノ門1-2-3 虎ノ門第1ビル9F Tokyo, (JP) (81) 指定国 AL, AU, BB, BG, BR, CA, CN, CZ, EE, GE, HU, IS, JP, KR, LK, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, TT, UA, US, UZ, VN, ARIPO特許(KE, LS, MW, SD, SZ, UG), ユーラシア特許(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title : RESIN COMPOSITION AND LAMINATE FOR STORAGE OF LIQUID FOOD		
(54) 発明の名称 液体食品保存用樹脂組成物及び積層体		
(57) Abstract <p>(1) A composition for packaging of an aqueous liquid food, comprising a hydrophilic reducing organic compound or a combination of the organic compound with a porous inorganic material dispersed in a hydrophobic thermoplastic resin through a hydrophilic and water-insoluble thermoplastic resin. (2) A laminate for packaging of the above food, wherein the above composition is used as the innermost layer or a layer adjacent thereto. (3) A laminate for packaging of the above food, wherein a hydrophobic thermoplastic resin layer having a porous inorganic material carrying an ascorbic acid compound dispersed therein is used as the innermost layer or a layer adjacent thereto. The above composition, when used for packaging of an aqueous liquid food, such as fruit juice or milk, can prevent deterioration of the food caused by oxygen from the exterior and interior thereof and enables the contents to be safely stored for a long period of time.</p>		

(1) 親水性の還元性有機化合物若しくは該有機化合物と多孔性無機物質が親水性かつ水不溶性熱可塑性樹脂を介して疎水性熱可塑性樹脂に分散している水性液体食品包装用組成物、(2) 該組成物を最内層若しくは最内層の隣接層とする上記食品包装用積層体、(3) アスコルビン酸類を担持した多孔性無機物質を分散した疎水性熱可塑性樹脂層を最内層又は最内層の隣接層とする上記食品包装用積層体。

上記の組成物や積層体を用いて果汁、牛乳等の水性液体食品を包装すると、内外部からの酸素による劣化を防ぎ、内容物を安全かつ長期間保存することができる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド
AM	アルメニア	DK	デンマーク	LC	セントルシア	PT	ポルトガル
AT	オーストリア	EES	エストニア	LK	スリランカ	RO	ルーマニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AZ	アゼルバイジャン	GB	イギリス	LS	レソト	SD	スーダン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
BB	バルバドス	GN	ギニア	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
BE	ベルギー	GR	ギリシャ	LV	ラトヴィア	SI	スロベニア
BF	ブルキナ・ファソ	HU	ハンガリー	MC	モナコ	SK	スロヴァキア
BG	ブルガリア	IE	アイルランド	MD	モルドヴァ共和国	SN	セネガル
BJ	ベナン	IL	イスラエル	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BR	ブラジル	IS	アイスランド	MK	マケドニア旧ユーゴスラ	TD	チャド
BY	ベラルーシ	IT	イタリア	ML	マリ	TG	トーゴ
CA	カナダ	JP	日本	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン
CF	中央アフリカ共和国	KE	ケニア	MR	モリタニア	TM	トルクメニスタン
CG	コンゴ	KG	キルギスタン	MW	マラウイ	TR	トルコ
CH	スイス	KP	朝鮮民主主義人民共和国	MX	メキシコ	TT	トリニダード・トバゴ
CI	コート・ジボアール	KR	大韓民国	NE	ニジェール	UA	ウクライナ
CM	カメルーン	KZ	カザフスタン	NL	オランダ	UG	ウガンダ
CN	中国			NO	ノルウェー	US	アメリカ合衆国
CU	キューバ			NZ	ニュージーランド	UZ	ウズベキスタン
CZ	チェコ共和国					VN	ヴェトナム

明 細 書

液体食品保存用樹脂組成物及び積層体

技術分野

本発明は、果汁、牛乳、酒等水性の液体食品保存用樹脂組成物及び積層体に関する。

背景技術

液体食品包装密封用の樹脂製容器や紙製容器は、十分な強度を有し、軽量であるため、その利用範囲が広がっている。

しかし、樹脂製容器や紙製容器は、金属缶等に比べて酸素透過量が大きく、密封保存中の内容物の風味に劣化が認められ、内容物の賞味期間が短い等の欠点を有していた。

そこで、賞味期間延長のため、樹脂製容器の場合には、エチレンービニルアルコール共重合体等の酸素バリアー性樹脂を介在させたり、紙製容器の場合には、アルミニウム箔やエチレンービニルアルコール共重合体、ポリ塩化ビニリデン樹脂等の酸素バリアー性樹脂、或いはシリカ等の無機酸化物を蒸着した樹脂フィルムを紙基材にラミネートした容器が開発され、液体食品の保存に使用されている。

又、積層体を構成する樹脂層や接着層に、ステアリン

酸コバルト等の酸化触媒や、鉄粉や還元性有機化合物を含有する酸素吸収性容器等が提案されている。

しかしながら、上記酸素バリアー性樹脂を積層した容器においても、その遮断性は完全ではないし、アルミニウム箔や無機酸化物を蒸着した樹脂フィルムをラミネートした容器においては、ラミネート時や容器の成形加工時に微小亀裂（ピンホール）が生じる危険性があり、酸素ガスバリアーが低下し易い。

又、鉄粉を含有する場合、十分な効果を得るためには重量増加が著しく、軽量容器としての特性を失ってしまう。加えて衛生性にも問題がある。酸化触媒を用いる場合、その衛生性と機能発現の制御に問題がある。

更に、還元性有機化合物を用いる場合、安全なものを使用し、該有機化合物の耐熱性や、樹脂層からの溶出に注意を払う必要がある等の困難を伴う。

本発明は、液体食品を包装する場合等において、内容物を安全かつ長期間保存し得る、還元性有機化合物含有の樹脂組成物及び積層体を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明者らは、鋭意研究を行った結果、親水性の還元性有機化合物又は該還元性有機化合物と多孔性無機物質を、予め親水性かつ水不溶性の熱可塑性樹脂と熔融混練した後、疎水性の熱可塑性樹脂に分散して得た樹脂組成物、該組成物からなる層を最内層とするか、該組成物か

らなる層を特定の樹脂からなる最内層の隣接層とした積層体、更にアスコルビン酸類を担持した多孔性無機物質を含むポリオレフィン樹脂等の樹脂層を最内層又は最内層の隣接層とした積層体が、本発明の目的を達成し得ることを見出して本発明を完成した。

すなわち、本発明は、(1) 親水性の還元性有機化合物と親水性かつ水不溶性の熱可塑性樹脂の混練物が疎水性の熱可塑性樹脂に分散していることからなる液体食品保存用樹脂組成物、(2) 親水性の還元性有機化合物、多孔性無機物質及び親水性かつ水不溶性の熱可塑性樹脂の混練物が疎水性の熱可塑性樹脂に分散していることからなる液体食品保存用樹脂組成物、(3) 上記(1)又は(2)の組成物からなる層を最内層とする液体食品包装用積層体、(4) 親水性かつ水不溶性の熱可塑性樹脂からなる層を最内層とし、上記(1)又は(2)の組成物からなる層を該最内層の隣接層とする該積層体、(5) 40°C 、 $90\% \text{RH}$ での水蒸気透過度が $5 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot 24$ 時間以上の樹脂層を最内層とし、上記(1)又は(2)の組成物からなる層を該最内層の隣接層とする該積層体、(6) アスコルビン酸類を担持した多孔性無機物質を疎水性熱可塑性樹脂に分散した樹脂層を最内層とする該積層体、及び(7) 40°C 、 $90\% \text{RH}$ での水蒸気透過度が $5 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot 24$ 時間以上の樹脂層を最内層とし、かつアスコルビン酸類を担持した多孔性無機物質を疎水性熱可塑性樹脂に分散した樹脂層を該最内層に隣接する層

とする該積層体を要旨とする。

なお、本発明の積層体において、最内層とは、該積層体を用いて液体食品を包装したときに、液体食品に最も近い層、すなわち液体食品が直接触れる層を意味する。

発明を実施するための最良の形態

本発明で用いられる親水性の還元性有機化合物としては、アスコルビン酸類、多価フェノール類、カテキン類等が挙げられ、アスコルビン酸類としては、アスコルビン酸、アラボアスコルビン酸およびそれらの塩類（ナトリウム塩、カリウム塩等）等が挙げられる。

多価フェノール類としては、ピロガロール、カテコール、没食子酸、レゾルシン、ヒドロキノン等が挙げられ、それらの混合物も使用できる。

カテキン類としては、エピカテキン、エピガロカテキン、エピカテキンガラート、エピガロカテンガラート等が挙げられ、それらの混合物も使用し得る。

これらの還元性有機化合物の中でも、アスコルビン酸類及びカテキン類、特にアスコルビン酸が望ましい。

親水性かつ水不溶性の熱可塑性樹脂としては、エチレンービニルアルコール共重合体、けん化度95%以上のポリビニルアルコール、ポリアミド樹脂（ナイロン6、ナイロン6・6、ナイロン6・12、ナイロン11、ナイロン12等）、ポリエステル樹脂、アセチルセルロース等が使用できる。これらの中でも、特にエチレンービ

ニルアルコール共重合体が好ましい。

疎水性の熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、メタクリル樹脂、エチレン- α -不飽和カルボン酸共重合体、アイオノマー、不飽和カルボン酸変性ポリオレフィン、環状オレフィン共重合体等を用いることができる。

ポリオレフィン樹脂としては、ポリエチレン系樹脂（低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン等）、ポリプロピレン系樹脂（ホモポリプロピレン、エチレン-プロピレンランダム共重合体、エチレン-プロピレンブロック共重合体等）、ポリブテン-1、ポリヘキセン-1、ポリメチルペンテン-1等を挙げるることができる。

エチレン- α -不飽和カルボン酸共重合体としては、エチレンと、アクリル酸、メタクリル酸等の α -不飽和カルボン酸との共重合体が挙げられる。

本発明で用いられる不飽和カルボン酸変性ポリオレフィンは、上記ポリオレフィン樹脂に不飽和カルボン酸若しくはその誘導体をグラフトさせて得たものである。

不飽和カルボン酸としては、 α -不飽和カルボン酸、 α , β -不飽和ジカルボン酸、環内にシス型二重結合を有する脂環式不飽和ジカルボン酸等が挙げられる。 α -不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等が、 α , β -不飽和ジカルボン酸若しくはその誘導体としては、マレイン酸、無水マレイン酸等が、

環内にシス型二重結合を有する脂環式不飽和ジカルボン酸若しくはその誘導体としては、ハイミツク酸、無水ハイミツク酸、テトラヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸無水物、クロリデン酸等が、それぞれ挙げられる。

環状オレフィン共重合体は、環状オレフィンとエチレン若しくは α -オレフィンとの共重合体である。

環状オレフィンとしては、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン、2-ノルボルネン等が、 α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン等が、それぞれ挙げられる。

上記の熱可塑性樹脂の中でも、ポリオレフィン樹脂、特にポリエチレン系樹脂及びポリプロピレン系樹脂が好ましい。

本発明で用いられる多孔性無機物質としては、ゼオライト、シリカゲル、セピオライト、多孔質シリカ、多孔質シリカーアルミナ等が挙げられる。これらの中でも、特にゼオライトが望ましい。

ゼオライトとしては、天然ゼオライトも使用可能であるが、均一性や不純物を含まないという点から、合成ゼオライトが好ましく、特にA型、X型及びY型ゼオライトが好ましい。これらの合成ゼオライトは、水素型でも良く、カチオン型（ナトリウム型、カリウム型、カルシウム型等）でも良い。

これら多孔性無機物質は、乾燥後用いるのが望ましい。

本発明の組成物（１）は、親水性の還元性有機化合物（以下、Ａ成分という。）と親水性かつ水不溶性の熱可塑性樹脂（以下、Ｂ成分という。）の混練物が、疎水性の熱可塑性樹脂（以下、Ｃ成分という。）に分散しているものであるが、このものは、まずＡ成分とＢ成分を混練して、両者の混練物を得た後、Ｃ成分と混練することにより調製することができる。

Ａ成分とＢ成分の混練は、望ましくは、Ａ成分の融点或いは分解点以下、かつＢ成分の熔融温度以上の温度で、両成分を適当な混練機、特に望ましくは押出機中で混練することにより行われる。

Ａ成分とＢ成分の使用割合は、Ａ成分やＢ成分の種類、液体食品の種類、その保存期間、保存容器内外部の雰囲気状況等により一概に規定できないが、Ａ成分とＢ成分の混練物中、Ａ成分が通常０．１～５０重量％、好ましくは０．２～２０重量％となるようにする。

次いで、上記で得られたＡ成分とＢ成分の混練物を、Ｃ成分と混練して、Ｃ成分中に分散させることにより、本発明の組成物（１）が得られる。該混練物とＣ成分の混練は、望ましくはＣ成分の熔融温度以上の温度で、Ａ成分とＢ成分の混練と同様な方式で行われる。

Ａ成分とＢ成分の混練物とＣ成分の混練割合は、Ａ成分とＢ成分の混練の際と同様の理由で、一概に規定できないが、本発明の組成物（１）中、Ａ成分が通常０．０５～１０重量％、好ましくは０．２～５重量％、Ｂ成分

が通常 3 ～ 40 重量 %、好ましくは 5 ～ 30 重量 %、C 成分が通常 50 ～ 96 重量 %、好ましくは 65 ～ 95 重量 % となるように両者を用いる。

A 成分と B 成分の混練物と C 成分を混練する際に、必要に応じて、無水マレイン酸変性ポリオレフィン等の相溶化剤を用いることも可能である。又、各成分の混練時に、衛生性を損なわない程度の量の公知の抗酸化剤を添加しても良い。

次に、本発明の組成物（2）は、A 成分、多孔性無機物質（以下、D 成分という。）及び B 成分の混練物が、C 成分に分散しているものであるが、このものは、まず A 成分と D 成分を同時若しくは個々に B 成分と混練するか、A 成分と D 成分を混合した後、B 成分と混練し、更に C 成分と混練することにより調製することができる。これらの中でも、A 成分と D 成分を混合した後、B 成分と混練し、更に C 成分と混練する方法によって調製するのが特に望ましい。

A 成分、D 成分及び B 成分の混練は、望ましくは、A 成分の融点或いは分解点以下、かつ B 成分の熔融温度以上の温度で、各成分を適当な混練機、特に望ましくは押出機中で混練することにより行われる。

A 成分、D 成分及び B 成分の使用割合は、A 成分、D 成分及び B 成分の種類、液体食品の種類、その保存期間、保存容器内外部の雰囲気状況等により一概に規定できないが、A 成分、D 成分及び B 成分の混練物中、A 成分が

通常 0.1 ~ 50 重量%、好ましくは 0.2 ~ 20 重量%、D 成分が通常 0.1 ~ 30 重量%、好ましくは 0.1 ~ 20 重量%となるようにする。又、A 成分と D 成分の割合は、D / A (重量比) が、0.1 ~ 5 となるようにするのが望ましい。

次いで、上記で得られた A 成分、D 成分及び B 成分の混練物を、C 成分と混練して、A 成分、D 成分及び B 成分の混練物を C 成分中に分散させることにより、本発明の組成物 (2) が得られる。該混練物と C 成分の混練は、望ましくは C 成分の熔融温度以上の温度で、A 成分、D 成分及び B 成分の混練と同様な方式で行われる。

A 成分、D 成分及び B 成分の混練物と C 成分の混練割合は、A 成分、D 成分及び B 成分の混練の際と同様の理由で、一概に規定できないが、本発明の組成物 (2) 中、A 成分が通常 0.05 ~ 10 重量%、好ましくは 0.2 ~ 5 重量%、D 成分が通常 0.05 ~ 10 重量%、好ましくは 0.1 ~ 5 重量%、B 成分が通常 3 ~ 40 重量%、好ましくは 5 ~ 30 重量%、C 成分が通常 40 ~ 96 重量%、好ましくは 60 ~ 95 重量%となるように各成分を用いる。

A 成分、D 成分及び B 成分の混練物と C 成分を混練する際に、必要に応じて、無水マレイン酸変性ポリオレフィン等の相溶化剤を用いることも可能である。又、各成分の混練時に、衛生性を損なわない程度の量の公知の抗酸化剤を添加しても良い。

上記のようにして得られた本発明の組成物（１）及び組成物（２）は、それぞれが、例えば、液体食品保存用の包装材料として、そのまま、或いは該包装材料となる素材に配合して、それぞれ使用することができる。

又、組成物（１）又は組成物（２）（以下、これらを該組成物ということがある。）から適当な形に成形した成形物を、液体食品包装容器に、そのまま、或いは適当な部材に包む等して、内容物と共に充填することも可能である。

本発明は、更に、該組成物からなる層を最内層とする液体食品包装用積層体、親水性かつ水不溶性の熱可塑性樹脂からなる層を最内層とし、該組成物からなる層を該最内層の隣接層とする該積層体及び 40°C 、 $90\% \text{RH}$ （相対湿度）での水蒸気透過度が $5 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ 時間}$ 以上の樹脂層を最内層とし、該組成物からなる層を該最内層の隣接層とする該積層体である。これら積層体の厚さは特定されるものではないが、液体食品を包装する包装体の通常の厚さである $10 \sim 600 \mu\text{m}$ である。勿論これよりも薄くても、厚くても良い。

最内層とする親水性かつ水不溶性の熱可塑性樹脂としては、該組成物の一成分である前記 B 成分の中から任意に選ばれるが、エチレンービニルアルコール共重合体及びけん化度 95% 以上のポリビニルアルコールが、特に、エチレンービニルアルコール共重合体が望ましい。

又、最内層とする上記水蒸気透過度の樹脂層の樹脂と

しては、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン- α -不飽和カルボン酸共重合体、アイオノマー等及びそれらの混合物が挙げられる。ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂及びエチレン- α -不飽和カルボン酸共重合体は、前記の中から任意に選ばれる。上記の中でも、ポリオレフィン樹脂が望ましく、特に、ポリエチレン系樹脂及びポリプロピレン系樹脂が望ましい。又、上記水蒸気透過度を満足する樹脂層の厚さは、樹脂の種類や加工法等に依存するが、通常は80 μ m以下であり、ポリエチレン系樹脂及びポリプロピレン系樹脂の場合、通常30 μ m以下である。

該積層体の基材層としては、各種合成樹脂製フィルムやシート、紙、金属箔等、或いはこれらの積層体等の液体食品包装用の基材層として通常用いられるものであれば、いずれも使用可能である。

基材層と、該組成物からなる層（以下、樹脂層ということがある。）との積層方法は、特に限定されるものではなく、通常の積層方法が採用できる。

例えば、上記基材層上に上記樹脂層を押出しコーティングする押出しラミネーション法、上記基材層とフィルムやシート状の上記樹脂層を接着剤等を介して積層するドライラミネーション法、上記基材層又はフィルムやシート状の上記樹脂層の少なくとも表面を熔融して両者を積層するダイレクトラミネーション法、上記基材層とフ

フィルムやシート状の上記樹脂層とを、両者の中間に接着層となる等の素材を押出してラミネーションする、いわゆるサンドイッチラミネーション法、基材層となる合成樹脂と上記樹脂層となる上記樹脂混練物を、それぞれ押出機等に装着されたフラットダイやサーキュラーダイから押出し、両者を積層する共押出しラミネーション法等が挙げられる。

又、親水性かつ水不溶性の熱可塑性樹脂からなる最内層と、その隣接層である上記樹脂層との積層方法は、上記基材層と上記樹脂層との積層方法に準じればよい。更に、上記水蒸気透過度の樹脂層なる最内層と、その隣接層である上記樹脂層との積層方法も同様である。

本発明の積層体は、上記のように基材層と上記樹脂層、更には上記親水性かつ水不溶性の熱可塑性樹脂からなる層又は上記水蒸気透過度の樹脂層、を基本層とするが、基材層と上記樹脂層の中間や基材層の外部に同じ部材や他の部材（例えば、ガスバリアー性樹脂層、無機酸化物蒸着合成樹脂フィルム等）からなる層を設けて多層体とすることは任意である。

上記のような構成からなる該組成物（それからの前記包装材料、成形物等を含む）及び積層体から成形される液体食品用容器は、充填、密封された内容物の液体食品からの水分が該組成物や積層体の最内層又はそれに隣接する層に作用することにより、酸素吸収能力が発現する。

すなわち、内容物を充填する前は、前記 A 成分は酸素

ガスバリアーを有する前記 B 成分に保護されており、周囲の酸素により消費されることがないため、酸素吸収能は保持されている。しかし、内容物が充填されると、前記 C 成分を通して、水分が徐々に C 成分中に分散されている B 成分に到達するため、B 成分はその酸素バリアー性を失い、その中に包含されている A 成分が酸素吸収能を発揮する。特に、前記 D 成分を前記 A 成分と共に用いると、A 成分の酸素吸収能を向上せしめる。又、上記水蒸気透過度の樹脂からなる層を最内層とすると、隣接の樹脂層の酸素吸収能を保持しながら、内容物のシール性を改善すると共に、前記 A 成分が溶出する危険性を低減させる。

本発明は、更に、アスコルビン酸類を担持した多孔性無機物質を疎水性熱可塑性樹脂に分散した樹脂層を最内層とする該積層体、及び 40°C 、 $90\% \text{RH}$ での水蒸気透過度が $5 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ 時間}$ 以上の樹脂層を最内層とし、かつアスコルビン酸類を担持した多孔性無機物質を疎水性熱可塑性樹脂に分散した樹脂層を該最内層に隣接する層とする該積層体である。

アスコルビン酸類としては、アスコルビン酸、アラボアスコルビン酸及びそれらの塩類（ナトリウム塩、カリウム塩等）、アシル誘導体（ステアロイルやパルミトイル誘導体）等が挙げられる。

多孔性無機物質としては、前記の D 成分の中から選ばれるが、特に前記の合成ゼオライトが望ましい。

疎水性熱可塑性樹脂としては、前記のC成分の中から選ばれるが、中でもポリオレフィン樹脂、特にポリエチレン系樹脂及びポリプロピレン系樹脂が好ましい。

アスコルビン酸類を多孔性無機物質に担持する方法としては、適当な媒体の存在下、両者を接触する方法が挙げられる。媒体としては、アルコール類、エーテル類、ケトン類、炭化水素、ハロゲン化炭化水素等が使用可能である。

望ましい担持方法は、アスコルビン酸類のエタノール等の低級アルコール溶液に、多孔性無機物質を浸漬するか、多孔性無機物質を充填したカラムに、該溶液を通す等して、該溶液を多孔性無機物質に吸着、作用させる方法である。これらの方法は加温下で行っても良い。

アスコルビン酸類と多孔性無機物質は、多孔性無機物質をアスコルビン酸類の1～50重量倍、特に1.2～10重量倍となるような割合で用いられる。

上記のようにしてアスコルビン酸類を担持した多孔性無機物質（以下、担持多孔性無機物質という。）を疎水性熱可塑性樹脂に分散する方法としては、該熱可塑性樹脂の熔融温度以上の温度で、適当な混練機、特に望ましくは押出機内で、両者を混練する方法が好ましい。

担持多孔性無機物質と該熱可塑性樹脂は、保存する水性食品の種類、保存期間、保存内外の雰囲気等により一概に規定できないが、両者の混練物中、上記担持多孔性無機物質が2～50重量%、好ましくは5～30重量%

となる比率で混練する。

これらの混練割合は、本発明の積層体の最内層又は最内層の隣接層となる際の樹脂層における割合であるので、上記担持多孔性無機物質の含有量が上記の範囲を超えるマスターバッチを予め調製し、積層体とする際に該熱可塑性樹脂で希釈して上記の混練割合とすることも可能である。

本発明の積層体は、上記のような混練物からなる樹脂層を最内層とするものである。又、本発明の積層体は、 40°C 、 $90\% \text{RH}$ での水蒸気透過度が $5 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot 24$ 時間以上の樹脂層を最内層とし、上記樹脂層をその隣接層とするものである。これら積層体の厚さは特定されるものではないが、液体食品を包装する包装体の通常の厚さである $10 \sim 600 \mu\text{m}$ である。勿論これよりも薄くても、厚くても良い。

又、最内層とする上記水蒸気透過度の樹脂層の樹脂としては、前記の水蒸気透過度の樹脂層の樹脂の中から選ばれるが、中でもポリオレフィン樹脂が望ましく、特に、ポリエチレン系樹脂及びポリプロピレン系樹脂が望ましい。

積層体の基材層や上記樹脂層との積層方法は、前記と同じでよい。又、本発明の積層体は、上記のように基材層と上記樹脂層、更には上記水蒸気透過度の樹脂層を基本層とするが、前記の積層体と同じく基材層と上記樹脂層の中間や基材層の外部に同じ部材や他の部材からなる

層を設けて多層体とすることは任意である。

上記のような構成からなる本発明の積層体から成形される液体食品用容器は充填、密封された内容物の液体食品からの水分が上記樹脂層に作用することにより、酸素吸収能力が発現する。

すなわち、上記樹脂層内のアスコルビン酸類は、常温の乾燥状態では酸素の存在下でも安定であるため、包装材の保管中は前記能力が保持されている。しかし、内容物が充填されると、該熱可塑性樹脂を通して、水分が徐々に上記担持多孔性無機物質に到達し、アスコルビン酸類が酸素吸収能を発揮する。

又、40℃、90%RHでの水蒸気透過度が $5\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ 時間}$ 以上の樹脂層を最内層とすると、隣接の上記樹脂層の酸素吸収能を保持しながら、内容物のシール性を改善すると共に、上記樹脂層内のアスコルビン酸類が溶出する危険性を低減させる。

[実施例]

以下、本発明を実施例により、詳細に説明する。

(実施例1)

アスコルビン酸5重量部とエチレンービニルアルコール共重合体（エチレン含有量47モル%、融点160℃）95重量部を二軸押出機に供給して混練し、押出機に装着されたダイから両者の混練物を吐出してペレットを得た。

上記のペレット10重量部と低密度ポリエチレン（密

度 0.919 g/cm^3) 90 重量部を上記と同様にして混練し、アスコルビン酸含有量が 0.5 重量%の本発明の組成物からなるペレットを得た。

このペレット 50 g と蒸溜水 10 ml とを、内容積 180 ml の酸素不透過性のカップ状容器に入れ、酸素不透過性のフィルムでヒートシールして密封した。

この容器を、15℃の恒温槽に保管し、ヒートシール直後、1週間後及び2週間後の容器内の酸素濃度を微量酸素分析計にて測定して、酸素減少量を計算し、これを酸素吸収量とした。酸素吸収量を表1に示した。

(実施例2)

アスコルビン酸とエチレンービニルアルコール共重合体の混練物を20重量部、低密度ポリエチレンを80重量部とした以外は、実施例1と同様にして、アスコルビン酸含有量が1重量%の組成物からなるペレットを得た。

このペレットを用いて、実施例1と同様にして酸素吸収量を求め、その値を表1に示した。

(実施例3)

アスコルビン酸10重量部とエチレンービニルアルコール共重合体90重量部を用いて得たペレットを用いた以外は、実施例2と同様にして、アスコルビン酸を2重量%含有する本発明の組成物からなるペレットを得た。

このペレットを用いて、実施例1と同様にして酸素吸収量を求め、その値を表1に示した。

(実施例4)

アスコルビン酸 5 重量部の代わりに、アスコルビン酸 2.5 重量部と A 型ゼオライト 2.5 重量部の混合物を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、アスコルビン酸含有量 2.5 重量% 及び A 型ゼオライト 2.5 重量% の組成物からなるペレットを得た。

このペレットを用いて、実施例 1 と同様にして酸素吸収量を求め、その値を表 1 に示した。

(比較例 1)

アスコルビン酸を用いない以外は、実施例 1 と同様にして得たペレットを用いて、実施例 1 と同様にして酸素吸収量を求め、その値を表 1 に示した。

(参考例 1 ～ 4)

実施例 1 ～ 4 で得られた本発明の組成物からなるペレットを、蒸留水を用いることなく実施例 1 と同様にして密封、保管し、酸素吸収量を求め、それらの値を表 1 に示した。なお、参考例 1 は実施例 1 と、参考例 2 は実施例 2 と、参考例 3 は実施例 3 と、参考例 4 は実施例 4 とそれぞれ対応する。

表 1

酸素吸収量 (ml)

	直 後	1 週 間 後	2 週 間 後
実施例 1	0.0	0.7	1.3
実施例 2	0.0	1.1	2.0
実施例 3	0.0	2.8	5.2
実施例 4	0.0	0.5	1.1
比較例 1	0.0	0.0	0.0
参考例 1	0.0	0.0	0.0
参考例 2	0.0	0.0	0.0
参考例 3	0.0	0.0	0.1
参考例 4	0.0	0.0	0.0

(実施例 5)

実施例 1 と同様にして得たアスコルビン酸とエチレンービニルアルコール共重合体とからなるペレット 10 重量部、無水マレイン酸変性線状低密度ポリエチレン (密度 0.91 g/cm^3) 10 重量部及び低密度ポリエチレン (密度 0.921 g/cm^3) (LDPE) 80 重量部の混合物、並びに上記 LDPE を、それぞれ押出機に供給すると共に、該押出機に装着したサーキュラーダイから共押出しして、アスコルビン酸含有量が 0.5 重量%の樹脂層 $30 \mu\text{m}$ と LDPE 層 $10 \mu\text{m}$ の 2 層からなるインフレーションフィルムを成形した。

次に、上記 2 層インフレーションフィルムと LDPE ($15 \mu\text{m}$) - 板紙 (坪量 200 g/m^2) - LDPE

(15 μm) - アルミニウム箔 (7 μm) からなる基材とを、LDPE (密度 0.919 g/cm^3) (20 μm) を接着層として、300℃でサンドイッチラミネーションし、下記の構成からなる本発明の積層体を作製した。

LDPE - 板紙 - LDPE - アルミニウム箔 || LDPE || LDPE - アスコルビン酸含有樹脂層

上記積層体を用いて、アスコルビン酸含有樹脂層が容器の内面側となるように、紙容器用充填機にて、溶存酸素濃度 0.6 mg/l の脱気水を 200 ml 充填して、レンガ型の紙容器を得た。

脱気水を充填した上記容器を、温度 37℃ の恒温室に一定期間保存して、脱気水の溶存酸素濃度を測定し、その結果を表 2 に示した。

(実施例 6)

実施例 5 で用いたアスコルビン酸とエチレンービニルアルコール共重合体とからなるペレットの代わりに、実施例 4 で得られたペレットを用いた以外は、実施例 5 と同様にして積層体を作製し、この積層体につき、実施例 5 と同時に評価を行った。結果を表 2 に示した。

(実施例 7)

実施例 5 と同様にして、下記構成の 3 層インフレーションフィルムを成形した。LDPE (10 μm) - アスコルビン酸含有樹脂層 (30 μm) - LDPE (10 μm)

2層インフレーションフィルムの代わりに、上記の3層インフレーションフィルムを用いた以外は、実施例5と同様にして積層体を作製し、この積層体につき、実施例5と同時に評価を行った。結果を表2に示した。

(実施例8)

片側のLDPE層の厚さが $30\mu\text{m}$ の3層インフレーションフィルムを、実施例7と同様にして成形した。この3層インフレーションフィルムの $30\mu\text{m}$ のLDPE層が容器の内側になるようにして用いた以外は、実施例5と同様にして積層体を作製し、この積層体につき、実施例5と同時に評価を行った。結果を表2に示した。

(実施例9)

片側がポリピロピレン(密度 $0.90\text{g}/\text{cm}^3$)90重量部とエチレン-1-ブテン共重合体(密度 $0.88\text{g}/\text{cm}^3$)10重量部の混合物からなる層の厚さが $20\mu\text{m}$ の3層インフレーションフィルムを、実施例7と同様にして成形した。この3層インフレーションフィルムの $20\mu\text{m}$ の樹脂混合物層が容器の内側になるようにして用いた以外は、実施例5と同様にして積層体を作製し、この積層体につき、実施例5と同時に評価を行った。結果を表2に示した。

(実施例10)

実施例1と同様にして得たアスコルビン酸とエチレン-ビニルアルコール共重合体とからなるペレット10重量部及び無水マレイン酸変性線状低密度ポリエチレン

(密度 0.91 g/cm^3) 90 重量部の混合物、実施例 1 で用いたエチレンービニルアルコール共重合体 (EVOH) 並びに実施例 5 で用いた LDPE を、実施例 5 と同様にして、それぞれ押出機に供給すると共に、該押出機に装着したサーキュラーダイから共押出しして、下記構成の 3 層インフレーションフィルムを作製した。

LDPE ($10 \mu\text{m}$) - アスコルビン酸含有樹脂層 ($15 \mu\text{m}$) - EVOH ($15 \mu\text{m}$)

この 3 層インフレーションフィルムの EVOH 層が容器の内側になるようにして用いた以外は、実施例 5 と同様にして積層体を作製し、この積層体につき、実施例 5 と同時に評価を行った。結果を表 2 に示した。

(比較例 2)

片側の LDPE 層の厚さが $40 \mu\text{m}$ の 3 層インフレーションフィルムを、実施例 7 と同様にして成形した。この 3 層インフレーションフィルムの $40 \mu\text{m}$ の LDPE 層が容器の内側になるようにして用いた以外は、実施例 5 と同様にして積層体を作製し、この積層体につき、実施例 5 と同時に評価を行った。結果を表 2 に示した。

(比較例 3)

アスコルビン酸とエチレンービニルアルコール共重合体とからなるペレットの代わりに、エチレンービニルアルコール共重合体のみを用いた以外は、実施例 5 と同様にして積層体を作製し、この積層体につき、実施例 5 と同時に評価を行った。結果を表 2 に示した。

表 2

溶 存 酸 素 濃 度 (m g / l)

保 存 期 間	充 填 直 後	7 日	1 4 日	2 8 日
実 施 例 5	0.6	0.6	0.6	0.7
実 施 例 6	0.6	0.6	0.6	0.5
実 施 例 7	0.6	0.6	0.6	0.7
実 施 例 8	0.6	1.0	1.2	1.3
実 施 例 9	0.6	0.7	0.8	0.8
実 施 例 1 0	0.6	0.7	0.9	1.1
比 較 例 2	0.6	1.1	1.5	2.3
比 較 例 3	0.6	1.2	1.6	2.5

(実 施 例 1 1)

温エタノール 7. 2 l に、アスコルビン酸 300 g を溶解した溶液を、A 型ゼオライト 500 g を充填したガラス製カラムに、ゆっくり通して該ゼオライトにアスコルビン酸を担持した。この担持ゼオライトを冷エタノールで洗浄後、減圧下乾燥してアスコルビン酸担持ゼオライトを調製した。

得られたアスコルビン酸担持ゼオライト 30 重量部、低密度ポリエチレン（密度 0. 919 g / c m ³ ）（LDPE）70 重量部を二軸押出機に供給して混練し、アスコルビン酸担持ゼオライト含有量 30 重量 % のマスターバッチを得た。アスコルビン酸担持ゼオライトの含有量が 10 重量 % となるように、上記マスターバッチと上記で用いた LDPE を、更にエチレン-アクリル酸共

重合体（密度 0.94 g/cm^3 ）（EAA）を、それぞれ押出機に供給すると共に、該押出機に装着したサーキュラーダイから共押出しして、該担持ゼオライト含有LDPE層 $30 \mu\text{m}$ とEAA層 $10 \mu\text{m}$ の2層からなるインフレーションフィルムを成形した。

次に、上記2層インフレーションフィルムとLDPE（ $15 \mu\text{m}$ ）－板紙（坪量 200 g/m^2 ）－LDPE（ $15 \mu\text{m}$ ）－アルミニウム箔（ $7 \mu\text{m}$ ）からなる基材とを、EAA（ $20 \mu\text{m}$ ）を接着層として、 280°C でサンドイッチラミネーションし、下記構成からなる本発明の積層体を作製した。

LDPE－板紙－LDPE－アルミニウム箔 || EAA || EAA－担持ゼオライト含有LDPE

上記積層体を用いて、担持ゼオライト含有LDPE層が容器の内面側となるように、紙容器用充填機にて、溶存酸素濃度 0.5 mg/l の脱気水を 250 ml 充填して、レンガ型の紙容器を得た。

脱気水を充填した上記紙容器を、温度 37°C の恒温室に一定期間保存して、脱気水の溶存酸素濃度を測定し、その結果を表3に示した。

（実施例12）

実施例11と同様にして、下記構成の3層インフレーションフィルムを成形した。

LDPE（ $10 \mu\text{m}$ ）－担持ゼオライト含有LDPE（ $30 \mu\text{m}$ ）－LDPE（ $10 \mu\text{m}$ ）

2層インフレーションフィルムの代わりに、この3層インフレーションフィルムを用いた以外は、実施例11と同様にして積層体を作製し、この積層体につき、実施例11と同様にして評価を行った。結果を表3に示した。

(実施例13)

片側のLDPE層の厚さが30 μ mの3層インフレーションフィルムを、実施例12と同様にして成形した。30 μ mのLDPEが容器の内面側になるように、実施例11と同様にして積層体を作製し、この積層体につき、実施例11と同様にして評価を行った。結果を表3に示した。

(実施例14)

片側がポリプロピレン(密度0.90g/cm³)90重量部とエチレン-1-ブテン共重合体(密度0.88g/cm³)10重量部の混合物からなる厚さ20 μ mの樹脂混合物層である3層インフレーションフィルムを、実施例12と同様にして成形した。20 μ mの樹脂混合物層が容器の内面側になるように、実施例11と同様にして積層体を作製し、この積層体につき、実施例11と同様にして評価を行った。結果を表3に示した。

(比較例4)

アスコルビン酸を担持しないA型ゼオライトを用いた以外は、実施例11と同様にして積層体を作製し、この積層体につき、実施例11と同時に評価を行った。

評価結果を表3に示した。

(比較例 5)

アスコルビン酸担持ゼオライトを用いず、実施例 1 1 と同様にして作製した積層体について、実施例 1 1 と同時に評価を行ったが、比較例 4 と同等の結果であった。

表 3

保存期間	溶存酸素濃度 (mg / l)			
	充填直後	7 日	1 4 日	2 8 日
実施例 1 1	0.5	1.1	1.3	1.8
実施例 1 2	0.5	1.2	1.4	1.9
実施例 1 3	0.5	1.3	1.6	2.3
実施例 1 4	0.5	1.2	1.5	2.2
比較例 4	0.5	1.3	2.0	3.1

産業上の利用可能性

本発明の組成物は、水の存在下、酸素吸収能が発揮され、よってこの組成物を最内層又は最内層の隣接層とする本発明の積層体や、アスコルビン酸類を担持した樹脂層を含む本発明の積層体から成形される容器は、容器内に封入された酸素ばかりでなく、容器外部から透過して来る酸素をも吸収して、低減することができる。従って、保管中の液体食品の酸素による劣化を抑制し、品質の保持、賞味期間の延長を可能とする。

又、上記酸素吸収能は、該還元性有機化合物の濃度、該還元性有機化合物と親水性かつ水不溶性熱可塑性樹脂の混練物の配合割合や、多孔性無機物質に担持されるア

スクルビン酸類の濃度、担持多孔性無機物質の添加量を変えることによって、容易に調整することができる。従って、液体食品の種類や保存中の内外部の環境に応じて、簡単に対応することができる。

請求の範囲

1. 親水性の還元性有機化合物と親水性かつ水不溶性の熱可塑性樹脂の混練物が疎水性の熱可塑性樹脂に分散していることからなる液体食品保存用樹脂組成物。
2. 請求の範囲第1項記載の組成物において、上記親水性の還元性有機化合物の含有量が0.05～10重量%、上記親水性かつ水不溶性の熱可塑性樹脂の含有量が3～40重量%、上記疎水性の熱可塑性樹脂の含有量が50～96重量%である液体食品保存用樹脂組成物。
3. 親水性の還元性有機化合物、多孔性無機物質及び親水性かつ水不溶性の熱可塑性樹脂の混練物が疎水性の熱可塑性樹脂に分散していることからなる液体食品保存用樹脂組成物。
4. 請求の範囲第3項記載の組成物において、上記親水性の還元性有機化合物の含有量が0.05～10重量%、~~上記多孔性無機物質の含有量が0.05～10重量%、~~上記親水性かつ水不溶性の熱可塑性樹脂の含有量が3～40重量%、上記疎水性の熱可塑性樹脂の含有量が40～96重量%である液体食品保存用樹脂組成物。
5. 請求の範囲第3項又は第4項記載の組成物において、上記多孔性無機物質が合成ゼオライトである液体食品保存用樹脂組成物。
6. 請求の範囲第1項ないし第5項のいずれかに記載の組成物において、上記親水性の還元性有機化合物がアス

コルビン酸類、多価フェノール類及びカテキン類から選ばれる化合物である液体食品保存用樹脂組成物。

7. 請求の範囲第1項ないし第6項のいずれかに記載の組成物において、上記親水性かつ水不溶性の熱可塑性樹脂がエチレンービニルアルコール共重合体、けん化度95%以上のポリビニルアルコール又はポリアミド樹脂である液体食品保存用樹脂組成物。

8. 請求の範囲第1項ないし第7項のいずれかに記載の組成物において、上記疎水性の熱可塑性樹脂がポリオレフィン樹脂である液体食品保存用樹脂組成物。

9. 請求の範囲第1項ないし第8項のいずれかに記載の組成物からなる層を最内層とする液体食品包装用積層体。

10. 親水性かつ水不溶性の熱可塑性樹脂からなる層を最内層とし、かつ請求の範囲第1項ないし第8項のいずれかに記載の組成物からなる層を該最内層に隣接する層とする液体食品包装用積層体。

11. 請求の範囲第10項記載の積層体において、上記親水性かつ水不溶性の熱可塑性樹脂がエチレンービニルアルコール共重合体又はけん化度95%以上のポリビニルアルコールである液体食品包装用積層体。

12. 40℃、90%RHでの水蒸気透過度が $5 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ 時間}$ 以上の樹脂層を最内層とし、かつ請求の範囲第1項ないし第8項のいずれかに記載の組成物からなる層を該最内層に隣接する層とする液体食品包装用積層体。

13. 請求の範囲第12項記載の積層体において、上記水蒸気透過度の樹脂層が厚さ30 μ m以下のポリエチレン系樹脂又はポリプロピレン系樹脂からなる層である液体食品包装用積層体。

14. アスコルビン酸類を担持した多孔性無機物質を疎水性熱可塑性樹脂に分散した樹脂層を最内層とする液体食品包装用積層体。

15. 40℃、90%RHでの水蒸気透過度が5 g/m²・24時間以上の樹脂層を最内層とし、かつアスコルビン酸類を担持した多孔性無機物質を疎水性熱可塑性樹脂に分散した樹脂層を該最内層に隣接する層とする液体食品包装用積層体。

16. 請求の範囲第15項記載の積層体において、上記水蒸気透過度の樹脂層が厚さ30 μ m以下のポリエチレン系樹脂又はポリプロピレン系樹脂からなる層である液体食品包装用積層体。

~~17. 請求の範囲第14項ないし第16項のいずれかに記載の積層体において、多孔性無機物質が合成ゼオライトである液体食品包装用積層体。~~

18. 請求の範囲第14項ないし第17項のいずれかに記載の積層体において、疎水性熱可塑性樹脂がポリオレフィン樹脂である液体食品包装用積層体。

19. 請求の範囲第18項記載の積層体において、ポリオレフィン樹脂がポリエチレン系樹脂又はポリプロピレン系樹脂である液体食品包装用積層体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/01304

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C08L101/00, C08K3/34, C08K5/09, C08K5/13, A23L3/00,
B32B27/28, B32B27/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C08L101/00, C08K3/34, C08K5/09, C08K5/13, A23L3/00,
B32B27/28, B32B27/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1996
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1996
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1996

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 2-255752, A (Kuraray Co., Ltd.), October, 16, 1990 (16. 10. 90), Claim, 1st line from the bottom, upper right column to line 2, lower left column, page 2, 1st line from the bottom, lower left column to line 6, lower right column, page 3, line 6 to 5th line from the bottom, upper left column, page 4, line 4, upper right column to line 2, lower left column, page 5, line 9, upper left column to line 10, upper right column, page 6	1 - 19
Y	Claim, 1st line from the bottom, upper right column to line 2, lower left column, page 2, 1st line from the bottom, lower left column to line 6, lower right column, page 3, line 6 to 5th line from the bottom, upper left column, page 4, line 4, upper right column to line 2, lower left column, page 5, line 9, upper left column to line 10, upper right column, page 6 (Family: none)	1 - 19
	JP, 50-115285, A (The Nippon Synthetic Chemical	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

July 5, 1996 (05. 07. 96)

Date of mailing of the international search report

July 16, 1996 (16. 07. 96)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile N .

Telephone N .

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/01304

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Industry Co., Ltd.), September 9, 1975 (09. 09. 75), Claim, lines 7 to 12, upper left column, page 2 (Family: none)	1 - 19
Y	JP, 2-500846, A (CMB Packaging (UK) Limited), March 22, 1990 (22. 03. 90), Claim, lines 5 to 10, lower right column, page 3 & EP, 301719, A1 & GB, 2207439, A & WO, 89/01012, A1 & US, 5021515, A	1 - 19

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁶ C08L101/00, C08K3/34, C08K5/09, C08K5/13,
A23L3/00, B32B27/28, B32B27/30

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁶ C08L101/00, C08K3/34, C08K5/09, C08K5/13,
A23L3/00, B32B27/28, B32B27/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926年～1996年
日本国公開実用新案公報 1971年～1996年
日本国登録実用新案公報 1994年～1996年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 2-255752, A (株式会社クラレ) 16. 10月. 1990 (16. 10. 90), 特許請求の範囲、第2頁右上欄下から第1行～左下欄第2行、第3頁左下欄下から第1行～右下欄第6行、第4頁左上欄第6行～下から第5行、第5頁右上欄第4行～左下欄第2行、第6頁左上欄第9行～右上欄第10行	1～19
Y	特許請求の範囲、第2頁右上欄下から第1行～左下欄第2行、第3頁左下欄下から第1行～右下欄第6行、第4頁左上欄第6行～下から第5行、第5頁右上欄第4行～左下欄第2行、第6頁左上欄第9行～右上欄第10行、 ファミリーなし	1～19
Y	J P, 50-115285, A (日本合成化学工業株式会社) 9. 9月. 1975 (09. 09. 75), 特許請求の範囲、第2頁左上欄第7行～第12行、	1～19

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
05. 07. 96

国際調査報告の発送日

16.07.96

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
原 田 隆 興



4 J 9167

電話番号 03-3581-1101 内線 3458

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (1992年7月)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

TRANSLATION

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference JNTP27/28PCT	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP 96/01304	International filing date (day/month/year) 17.05.96	Priority date (day/month/year) 17.05.95
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08L101/00, C08K3/34, C08K5/09, C08K5/13, A23L3/00, B32B27/28, B32B27/30		
Applicant TETRA LAVAL HOLDINGS & FINANCE S.A.		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of <u>3</u> sheets, including this cover sheet. <input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT). These annexes consist of a total of <u> </u> sheets.
3. This report contains indications relating to the following items: I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report II <input type="checkbox"/> Priority III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of the invention V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability: citations and explanations supporting such statement VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 07.11.96	Date of completion of this report 09.07.97
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International Application No.

PCT/J P 9 6 / 0 1 3 0 4

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

<input checked="" type="checkbox"/>	the international application as originally filed.	
<input type="checkbox"/>	the description,	pages _____, as originally filed,
		pages _____, filed with the demand,
		pages _____, filed with the letter of _____,
		pages _____, filed with the letter of _____,
<input type="checkbox"/>	the claims,	Nos. _____, as originally filed,
		Nos. _____, as amended under Article 19,
		Nos. _____, filed with the demand,
		Nos. _____, filed with the letter of _____,
		Nos. _____, filed with the letter of _____,
<input type="checkbox"/>	the drawings,	sheets/fig _____, as originally filed,
		sheets/fig _____, filed with the demand,
		sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
		sheets/fig _____, filed with the letter of _____,

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

<input type="checkbox"/>	the description,	pages _____
<input type="checkbox"/>	the claims,	Nos. _____
<input type="checkbox"/>	the drawings,	sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP 96/01304

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-19	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-19	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-19	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

The subject-matters of claims 1-19 are neither disclosed in any of documents cited in the ISR nor easily derived on the basis of the disclosure by a person skilled in the art.

EP

US

PCT

特 許 協 力 条 約

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 JNTP27/28PCT	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/J P 96/01304	国際出願日 (日.月.年) 17.05.96	優先日 (日.月.年) 17.05.95
出願人(氏名又は名称) テトラ ラバル ホールディングス アンド ファイナンス エス アー		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。
2. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。
3. ☐ この国際出願は、ヌクレオチド及び/又はアミノ酸配列リストを含んでおり、次の配列リストに基づき国際調査を行った。
 - ☐ この国際出願と共に提出されたもの
 - ☐ 出願人がこの国際出願とは別に提出したもの
 - ☐ しかし、出願時の国際出願の開示の範囲を越える事項を含まない旨を記載した書面が添付されていない
 - ☐ この国際調査機関が書換えたもの
4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。
 - ☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。
5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。
 - ☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。
6. 要約書とともに公表される図は、
第 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。 ☒ なし
 - ☐ 出願人は図を示さなかった。
 - ☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁶ C08L101/00, C08K3/34, C08K5/09, C08K5/13,
A23L3/00, B32B27/28, B32B27/30

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁶ C08L101/00, C08K3/34, C08K5/09, C08K5/13,
A23L3/00, B32B27/28, B32B27/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926年～1996年
日本国公開実用新案公報 1971年～1996年
日本国登録実用新案公報 1994年～1996年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 2-255752, A (株式会社クラレ) 16. 10月. 1990 (16. 10. 90), 特許請求の範囲、第2頁右上欄下から第1行～左下欄第2行、第3頁左下欄下から第1行～右下欄第6行、第4頁左上欄第6行～下から第5行、第5頁右上欄第4行～左下欄第2行、第6頁左上欄第9行～右上欄第10行	1～19
Y	特許請求の範囲、第2頁右上欄下から第1行～左下欄第2行、第3頁左下欄下から第1行～右下欄第6行、第4頁左上欄第6行～下から第5行、第5頁右上欄第4行～左下欄第2行、第6頁左上欄第9行～右上欄第10行、 ファミリーなし	1～19
Y	J P, 50-115285, A (日本合成化学工業株式会社) 9. 9月. 1975 (09. 09. 75), 特許請求の範囲、第2頁左上欄第7行～第12行、	1～19

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
05. 07. 96

国際調査報告の発送日

16.07.96

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
原 田 隆 興



4 J 9167

電話番号 03-3581-1101 内線 3458

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	ファミリーなし JP, 2-500846, A (シーエムビー パツケイジング (ユーケー) リミ テド) 22. 3月. 1990 (22. 03. 90) , 特許請求の範囲、第3頁右下欄第5行~第10行 & EP, 301719, A1 & GB, 2207439, A & WO, 89/01012, A1 & US, 5021515, A	1~19

特 許 協 力 条 約

P C T

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
〔PCT36条及びPCT規則70〕

REC'D 29 JUL 1997

WIPO

PCT

出願人又は代理人 の書類記号 J N T P 2 7 / 2 8 P C T	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/ I P E A / 4 1 6）を参照すること。	
国際出願番号 P C T / J P 9 6 / 0 1 3 0 4	国際出願日 (日.月.年) 1 7 . 0 5 . 9 6	優先日 (日.月.年) 1 7 . 0 5 . 9 5
国際特許分類 (I P C) Int. Cl. ⁸ C08L101/00, C08K3/34, C08K5/09, C08K5/13, A23L3/00, B32B27/28, B32B27/30		
出願人 (氏名又は名称) テトラ ラバル ホールディングス アンド ファイナンス エス アー		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条（PCT36条）の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。 <input type="checkbox"/> この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び／又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び／又は図面も添付されている。 (PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照) この附属書類は、全部で ページである。
3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。 I <input checked="" type="checkbox"/> 国際予備審査報告の基礎 II <input type="checkbox"/> 優先権 III <input type="checkbox"/> 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成 IV <input type="checkbox"/> 発明の単一性の欠如 V <input checked="" type="checkbox"/> PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明 VI <input type="checkbox"/> ある種の引用文献 VII <input type="checkbox"/> 国際出願の不備 VIII <input type="checkbox"/> 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 0 7 . 1 1 . 9 6	国際予備審査報告を作成した日 0 9 . 0 7 . 9 7	
名称及びあて先 日本国特許庁 (I P E A / J P) 郵便番号 1 0 0 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 原 田 隆 興 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7	4 J 9 1 6 7

様式PCT/IPEA/409 (表紙) (1994年1月)

1. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とする)

☒ 出願時の国際出願書類

<input type="checkbox"/> 明細書	第	_____	ページ、	出願時のもの
明細書	第	_____	ページ、	国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書	第	_____	ページ、	_____ 付の書簡と共に提出されたもの
明細書	第	_____	ページ、	_____ 付の書簡と共に提出されたもの

<input type="checkbox"/> 請求の範囲	第	_____	項、	出願時に提出されたもの
請求の範囲	第	_____	項、	PCT19条の規定に基づき補正されたもの
請求の範囲	第	_____	項、	国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
請求の範囲	第	_____	項、	_____ 付の書簡と共に提出されたもの
請求の範囲	第	_____	項、	_____ 付の書簡と共に提出されたもの

<input type="checkbox"/> 図面	第	_____	ページ/図、	出願時に提出されたもの
図面	第	_____	ページ/図、	国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
図面	第	_____	ページ/図、	_____ 付の書簡と共に提出されたもの
図面	第	_____	ページ/図、	_____ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 補正により、下記の書類が削除された。

<input type="checkbox"/> 明細書	第	_____	ページ
<input type="checkbox"/> 請求の範囲	第	_____	項
<input type="checkbox"/> 図面	第	_____	ページ/図

3. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c))

4. 追加の意見(必要ならば)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性(N)

請求の範囲 1-19

有

請求の範囲

無

進歩性(IS)

請求の範囲 1-19

有

請求の範囲

無

産業上の利用可能性(IA)

請求の範囲 1-19

有

請求の範囲

無

2. 文献及び説明

請求の範囲1-19は、国際調査報告で引用されたいずれの文献にも記載されておらず、また、その記載から当業者が容易に導くことができたものではない。

ENGLISH TRANSLATION OF A PORTION OF THE FIRST WRITTEN
OPINION

...
V. Reasoned statement under the Article 13 (PCT Rule 66.2(a)(ii)) with
regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and
explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims 1-19 No
Inventive Step (IS)	Claims 1-9 No
Industrial Applicability (IA)	Claims 1-19 Yes

2. Citations and Explanations

The claims 1-19 are disclosed in Document 1 (JP, 2-255752, A (KURARE CO., LTD.), 16 October 1990 (16.10.90); Claims; page 2, upper right column, the last line-lower left column, line 2; page 3, lower left column, the last line-lower right column, line 6; page 4, upper left column, lines 6-the fifth line from the bottom; page 5, upper right column, line 4-lower left column, line 2; page 6, upper left column, line 9-upper right column, line 10) cited by the International Search Report and therefore do not have novelty.

The claims 1-19 do not have inventive step in view of Document 1, Document 2 (JP, 50-115285, A (NIPPON GOSEI KAGAKU KOGYO CO., LTD.) 9 September 1975 (09.09.75); claims; page 2, upper left column, lines 7-12) and Document 3 (JP, 2-500846, A (CMB PACAGING (UK) LIMITED) 22 March 1990, (22.03.90); Claims; page 3, lower left column, lines 5-10) cited by the International Search Report. It is obvious to a person skilled in the art to apply the film having smell barrier property disclosed in Document 1 to the packages for food and drink disclosed in Documents 2 and 3.

...

PCT

Notification of Transmittal of International Preliminary Examination
Report

[PCT Rule 71.1]

Date of mailing

23.07.97

Applicant's or agent's file reference

JNTP27/28PCT

International application No.

PCT/JP96/01304

...

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

[PCT Article 36 and Rule 70]

Applicant's or agent's file reference

JNTP27/28PCT

International application No.

PCT/JP96/01304

...

I. Basis of the report

1...

[x] the international application as originally filed.

...

V. Reasoned statement under PCT Article 35(2) with regard to novelty,
inventive step and industrial applicability; citations and explanations
supporting such statement

1. STATEMENT

Novelty (N)	Claims 1-19	YES
Inventive Step (S)	Claims 1-19	YES
Industrial Applicability	Claims 1-19	YES

2. CITATIONS AND EXPLANATIONS

The invention according to claims 1-19 is neither disclosed in any
references cited in the international search report nor easily invented on
the basis of the description in the cited references by the person skilled in
the art .